

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-273789

(43)Date of publication of application : 22.10.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/107

G03G 9/113

(21)Application number : 03-064571

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1991

(72)Inventor : AKIYAMA REIKO
NAGATSUKA IKUTARO
SUZUKI CHIAKI
TORIGOE SATORU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent deposition of a carrier and to suppress electrification of a toner by preparing the carrier to have rather large average particle size with little amt. of fine powder, increasing the coercive force of the carrier and adding a conductive inorg. oxide to the surface of the carrier.

CONSTITUTION: The developer consists of a toner and a carrier containing magnetic fine particles dispersed in a binder resin. The carrier has $\geq 40\mu\text{m}$ average particle size and contains particles of $\leq 31\mu\text{m}$ particle size by $\leq 25\text{wt.}\%$. The carrier has ≥ 20 Oe coercive force in 5000 Oe magnetic field. The surface of the carrier contains conductive fine particles having $\leq 10^{12}\Omega\text{cm}$ volume resistivity. This binder-dispersion type carrier is produced by such a method that the binder resin and magnetic powder are molten and kneaded, then pulverized and classified, or that the binder resin and magnetic powder are molten and kneaded and then granulated by spray cooling.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3120460

[Date of registration] 20.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-273789

(43)公開日 平成5年(1993)10月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/107			
	9/113			
			G 0 3 G	9/ 10
				3 3 1
				3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-64571	(71)出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂三丁目3番5号
(22)出願日	平成3年(1991)3月28日	(72)発明者	秋山 玲子 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
		(72)発明者	長束 育太郎 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
		(72)発明者	鈴木 千秋 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
		(74)代理人	弁理士 内田 明 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真用現像剤

(57)【要約】

【目的】 静電コントラストの低い潜像を高濃度で現像することができ、感光体へのキャリア付着のない電子写真用現像剤を提供することにある。

【構成】 平均粒径が40 μ m以上、粒径31 μ m以下の粒子の割合が25重量%以下であり、5000エルステッドの磁場中における保磁力が20エルステッドに調整された分散型キャリアの表面に、体積抵抗が10¹¹ Ω cm以下の導電性微粒子を添加し、トナーと混合使用する電子写真用現像剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナーと、バインダー樹脂中に磁性微粒子を分散させたキャリアよりなる電子写真現像剤において、上記キャリアは平均粒径が $40\mu\text{m}$ 以上で、粒径 $31\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が25重量%以下であり、5000エルステッドの磁場中における保磁力が20エルステッド以上であり、かつ、上記キャリア表面には体積抵抗が $10^{11}\Omega\text{cm}$ 以下である導電性微粒子が添加されていることを特徴とする電子写真用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において静電潜像を現像する二成分現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法は複写機あるいはプリンターに広く多用化されているが、その中で感光体と現像剤の特性の安定化は、これらの商品の信頼性を向上させる上で最も重要な要素技術として多くの研究、開発が進められてきた。その中でも感光体は低コスト、安定性等から有機感光体が注目されてきたが、有機感光体は、高い電位で帯電させると、感光体が破壊され易く、寿命が短くなるという問題があった。

【0003】また、近年のオフィスの事務書類におけるカラー化の進展とともに感光体の表面電位を多値化することにより、2色以上のトナーを現像させる方式が用いられるようになった。このようなシステムにおいては、感光体の表面電位を分割して用いるために、従来より小さい静電コントラストで現像させることが必要となっている。

【0004】一方、現像方式においては、磁気ブラシ現像が現在主流であり、キャリアーとトナーとから主として構成される二成分現像剤が使用されるが、上記のような感光体表面電位が低い場合や、静電コントラストが高くとれない場合においては、これら二成分現像剤の中でもバインダー樹脂と磁性粉微粒子を主成分とするバインダー分散型キャリアを用いた現像剤を使用するのが効果的である。即ち、バインダー分散型キャリアは、現像効率が良いために低コントラスト電位下においても画像濃度が高く、解像力の良好なコピー画像が得られるからである。

【0005】感光体の表面電位を多値化することによって2色以上のトナーを現像させる方式においては、第2現像器以降の現像スリーブ上の磁気ブラシの穂先が、それ以前に現像された感光体上のトナー像を乱すという問題があり、特にトナー像が低コントラスト電位下で現像される場合には、トナーと感光体との静電的付着力が弱いために、像が乱される度合いが大きい。

【0006】しかし、このような現像システムにおいて、少なくとも第2現像以降の現像剤にバインダー分散型キ

ャリアを用いると、磁気ブラシの穂先が比較的柔らかいために、上記感光体上のトナー像乱れの防止に有効であることが特開昭63-127260号公報に開示されている。

【0007】このようなバインダー分散型キャリアの欠点は比較的磁力が弱く、粒径が小さい場合が多いために、キャリアが現像スリーブ上に担持するのに必要な磁氣的吸引力よりも、感光体からキャリアに対して作用する静電的吸引力の方が大きくなり、感光体上の画像部あるいは非画像部にキャリアが付着する傾向があることがある。

【0008】バインダー分散型キャリアにおける上記の問題を解決する方法としては、例えば粒径 $18\sim70\mu\text{m}$ で体積抵抗 $10^8\sim10^{11}\Omega\text{cm}$ のキャリアを高速現像に使用するために、10000Gの磁場における磁化を1200ガウス以上に調整する方法（特開昭59-157657号公報）、磁気力によるキャリアの凝集を防止するために、キャリアの保磁力を60～2500Gに調整する方法（特開昭60-147750号公報）、キャリアの平均粒径を小さくし、粒度分布を狭くしたシャープカットされたキャリアを用い、かつ、保磁力を1000G以下に調整して現像能力の低下を防止する方法（特開平1-223471号公報）、さらには、現像剤の流動性を改善するために、トナー表面にアルミナ粒子を添加する方法（特開昭62-129860号公報）、チタニア粒子を同様に添加する方法（特開昭62-129861号公報）などが提案されている。

【0009】一方、上記の現像方式のように、静電コントラストが高くとれないシステムにおいて二成分現像剤を使用するためにはトナーとキャリアの付着力をある程度弱めておくことが必要である。その理由は、静電コントラストに比例する静電的吸引力によって、トナーをキャリアーからはがして静電像へ付着させねばならないこと、及び、トナーの電荷が高いと、少ないトナー量で静電像の電荷が中和され、多くのトナーを付着できないことからである。

【0010】しかし、トナーの電荷量を低くするには、トナーのキャリアーに対する割合を増大させる必要があり、その結果トナー同士の摩擦帯電が発生し、キャリアーとの接触が不十分となるため、逆極性トナーが増大するという問題がある。また、現像剤の使用とともにキャリアー表面にトナーが付着して逆極性トナーが増大するという問題もある。これらの逆極性トナーは、感光体背景部へのトナー付着をもたらす、現像剤の長期間使用を妨げる。

【0011】このことから、低い電荷量で常に安定し、長時間使用しても逆極性トナーが増大しない現像剤が求められてきた。特に、低コントラストの静電像の再現には、長期間にわたり安定した大きな電荷量のトナーを得る必要があり、例えば特開昭62-129860号公

報、特開昭62-129861号公報、特開昭62-129866号公報ではトナー表面にある種の無機酸化物を添加混合することによって、長期間安定な摩擦帯電性を有するトナーを得ることが記載されている。

【0012】しかし、トナー表面にこれらの無機酸化物を添加してもキャリア表面の帯電列とトナー表面の帯電列の差が大きい場合には、トナーの摩擦帯電量が大きくなり、所望の低い電荷量のトナーを長期間安定して得ることはできなかった。さらに、キャリアとトナー間の電荷交換性も悪くなり、帯電スピードが遅くなるため、トナーの追加に際し逆極性トナーが増大して、かぶりが生ずるという問題があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解消し、静電コントラストが低くても高い濃度で現像がなされ、かつ、感光体表面上へのキャリア付着を生じない現像剤を提供しようとするものであり、さらに具体的には電荷量が低く帯電分布が狭く、かつ長時間の使用にわたっても安定であり、感光体上へ付着しやすい粒径の含有量を減少させたキャリアとトナーよりなる現像剤を提供しようとするものである。また、本発明の他の目的は、感光体の表面電位を多値化することにより2色以上のトナーを現像させる方式において、感光体上に現像されたトナー像を、それ以降の現像器中の現像剤による磁気ブラシによって乱すことのない現像剤を提供しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、トナーと、バインダー樹脂中に磁性微粒子を分散させたキャリアよりなる電子写真現像剤において、上記キャリアは平均粒径が40 μm 以上で、粒径31 μm 以下の粒子の割合が25重量%以下であり、5000エルステッドの磁場中における保磁力が20エルステッド以上であり、かつ、上記キャリア表面には体積抵抗が $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以下である導電性微粒子が添加されていることを特徴とする電子写真用現像剤である。

【0015】本発明に用いるバインダー分散型キャリアの製造法としては、結着樹脂と磁性粉を溶融混練し粉碎、分級する方法あるいは結着樹脂と磁性粉を溶融混練し噴霧冷却し造粒する方法等が挙げられる。

【0016】本発明において用いられるキャリアの結着樹脂としては、一般の熱可塑性樹脂の全てが使用できるが、具体的には、スチレン、クロルスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α

ーメチレン脂肪族モノカルボン酸エステルビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類の単独重合体或いは共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。更に、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス類を挙げることができる。

【0017】本発明の現像剤に用いるキャリアの重量平均粒径は、40 μm 以上であり、より望ましくは45 μm 以上とするのが適当である。また、キャリアの粒径31 μm 以下の微粉量は全キャリアの25重量%以下、より望ましくは20重量%以下が適当である。

【0018】さらに、本発明の現像剤に用いるキャリアの保磁力は、5000エルステッドの磁場中において20エルステッド以上、より望ましくは30エルステッド以上が適当である。

【0019】本発明のキャリアに使用される磁性粉は、キャリアにおける上記保磁力の値を満足するものであれば、どのようなものでも使用することができるが、具体的には、四三酸化鉄、 γ -三二酸化鉄、各種フェライト、酸化クロム、各種金属粉末等が挙げられる。磁性粉の含有量は、結着樹脂全量に対して通常30~95重量%程度であり、望ましくは45~90重量%の配合が良好な結果を与える。

【0020】また、本発明の現像剤に用いるキャリアの表面には導電性微粒子が添加される。導電性微粒子としてはカーボンブラックを用いることもできるが無機酸化物微粒子が好ましい。該導電性無機酸化物としては、通常の電子写真用トナーに帯電調整、粉体流動性調整の目的で添加される無機微粉体を用いることができ、特に限定されない。本発明に用いるこれら導電性無機酸化物粒子は体積抵抗が $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以下のものであり、より望ましくは $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以下のものがよい。具体的には酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化鉄等が挙げられる。粒径は1 μm 以下より望ましくは0.1 μm 以下とするのが適当である。なお、本発明に用いる導電性微粒子は、必要に応じ疎水化、帯電調整等の目的で表面処理を施されていてもよい。

【0021】本発明に用いる導電性微粒子のキャリアへの添加量は0.005~10%、より望ましくは0.01~5%とするのが適当である。導電性微粒子のキャリア表面への添加方法は、通常に用いる混合装置であれば

何でもよく特に限定されない。具体的には、V型ブレンダー、セメントミキサー、ペイントシェーカー、ヘンシェルミキサー、ニーダーコーター等が挙げられる。導電性微粒子の添加は、現像剤作製時のトナー添加以前、もしくはトナー添加と同時に進めてもよい。

【0022】本発明に用いられるトナーは、結着樹脂中に着色剤を分散させた、通常の電子写真法で用いられている、全ての帯電性トナーを使用することができ、特に限定されない。

【0023】

【作用】一般に、キャリアの粒径を大きく、微粉を少なく、磁力を大きくすれば、感光体へのキャリア付着（マイクロキャリアオーバー）を防止できるが、キャリアの寿命を短くし、解像力を低下したり、1パスnカラー（1プロセス多色現像）においては前の像を乱すという欠点があった。

【0024】本発明は、バインダー分散型キャリアの表面に導電性微粒子を添加することにより、キャリアの全帯電量の過度の上昇を抑制することができ、特に、低温低湿下における全帯電量の上昇を抑えることができるので環境安定性に優れ、キャリアの粒径と磁力を大幅に増大しなくても感光体へのキャリア付着を防止することができるのでキャリアの長寿命化と画質の向上を同時に可

スチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体

30部

磁性粉（MG-Z、三井金属社製）

70部

を加圧ニーダーにより混練し、ジェットミルにより粉碎、風力分級機により分級し、平均粒径4.8μm、粒径3.1μm以下の割合が15重量%、5000エルステッドの磁場中における保磁力が45エルステッドの分散型※

スチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体

84部

ポリプロピレンワックス（660P、三洋化成社製）

5部

カーボンブラック（R330、キャボット社製）

8部

電荷制御剤（ボントロンN-04、オリエント化学社製）

3部

を混練、粉碎、分級することにより平均粒径1.1μmのトナーを得た。このトナー100部に対し、シリカ微粒子（R972、日本アエロジル社製）0.5部をヘンシェルミキサーを用いて混合した。上記のキャリア及びトナ★

スチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体

30部

磁性粉（MG-Z、三井金属社製）

70部

を加圧ニーダーにより混練し、ジェットミルにより粉碎、風力分級機により分級し、平均粒径4.6μm、粒径3.1μm以下の割合が21重量%、5000エルステッドの磁場中における保磁力が45エルステッドの分散型キャリアを得た。このキャリア100部に対し、二酸化☆

ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物-テレフタル酸

共重合ポリエステル

20部

磁性粉（EPT1000、戸田工業社製）

80部

を加圧ニーダーにより混練し、ジェットミルにより粉碎、風力分級機により分級し、平均粒径4.3μm、粒径3.1μm以下の割合が24重量%、5000エルステッ

*能にした。

【0025】また、上記キャリア表面の導電性微粒子が低電気抵抗であるため、過度なトナー帯電が抑制され、接触領域の帯電電荷が無接触のキャリア表面に移動し易く、電荷交換性、帯電スピードの向上に寄与し、キャリア表面にトナー等が多少付着しても帯電量の著しい低下を招くこともないので、静電コントラストが低い場合でも長時間安定して高い濃度の現像を可能にする。

【0026】本発明のキャリアにおいて、平均粒径を40μm以上、粒径3.1μm以下の微粉量を25重量%以下とし、5000エルステッドの磁場中における保磁力を20エルステッド以上に調整し、かつ、キャリア表面に添加する導電性微粒子の体積抵抗を $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以下にすることにより、感光体表面へのキャリア付着を著しく低減させることができた。また、静電コントラストが低い場合でも、長時間安定して高い濃度の現像が可能となった。

【0027】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

（実施例1）

※キャリアを得た。このキャリア100部に対し、二酸化チタン微粉末（P-25、チタン工業社製： $10^5 \Omega \text{cm}$ ）0.2部をVブレンダーを用いて添加した。

★を、トナー濃度が8重量%となる割合で混合し、現像剤とした。

【0028】（実施例2）

40☆チタン微粉末（P-25、チタン工業社製）0.2部をVブレンダーを用いて添加した。このキャリアを用い、実施例1と同様の操作によって現像剤を調整した。

【0029】（実施例3）

50 Dの磁場中における保磁力が110エルステッドの分散型キャリアを得た。このキャリア100部に対し、二酸化チタン微粉末（P-25、チタン工業社製）0.2部

をVブレンダーを用いて添加した。本キャリアを用い、実施例1と同様の操作によって現像剤を調整した。

【0030】(比較例1)実施例1において、ジェットミルによる粉碎および風力分級機による分級条件の調整により、キャリアの平均粒径を $38\mu\text{m}$ 、粒径 $31\mu\text{m}$ 以下の割合を28重量%とした以外は実施例1と同様の操作によって現像剤を調整した。

【0031】(比較例2)実施例1において、磁性粉に粒径 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ のフェライト粉を用い、同様の操作によって平均粒径 $45\mu\text{m}$ 、粒径 $31\mu\text{m}$ 以下の割合が20%、5000エルステッドの磁場中における保磁力が18エルステッドのキャリアを作製した。以下実施例1と同様の操作により現像剤を調整した。

【0032】(比較例3)実施例1において、キャリアに二酸化チタン微粉末を添加を省略した以外は実施例1と同様の組成、操作により現像剤を調整した。

【0033】(実機テスト)上記現像剤を次の画像形成システムを用いて評価した。本システムは低電位部、中電位部、高電位部の3値の電位部を有する静電潜像の前記中電位部を背景部電位とした時の低電位部及び高電位部をそれぞれ異なる色のトナーで重ね現像し、一度に被

複写体上に転写する2色画像形成システムを用いた。本発明の現像剤はトナーの極性にかかわらず効果があるが、本実施例では正帯電黒色トナーとの組合せで用い、前記システムのパラメータを以下の様に設定した。

【0034】感光体ドラムとして、外径 84mm のレーザープリンター用OPCドラムを用い、帯電器によって -800V に様に帯電させた。次いで、発信波長 780nm の半導体レーザー書込み装置を用いて反転露光(画像部露光)を行い、露光部 -100V 、非露光部 -800V の表面電位を有する静電潜像を形成させ、現像バイアス -650V の下で、負帯電赤色トナー(富士ゼロックス社製)を用いて現像を行った。続いて、露光ランプにより正規露光(非画像部露光)を行い、非露光部 -700V 、露光部 -50V の表面電位を有する静電潜像を形成させ、実施例1～3及び比較例1の現像剤によって、正帯電黒色トナーを用いた現像を行った。この時の現像バイアスは -400V であり、静電コントラストは300Vであった。上記のプロセスにより画質評価を行ったところ、表1に示す結果が得られた。

【0035】

【表1】

	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)		* ソリッド画像濃度		背景部汚れ		寿命	初期感光体上キャリア付着	判定
	初期	10万枚コピー後	初期	10万枚コピー後	初期	10万枚コピー後			
実施例1	1.4	1.2	1.33	1.30	0.00	0.00	10万枚以上	なし	○
実施例2	1.6	1.2	1.30	1.25	0.00	0.00	10万枚以上	なし	○
実施例3	1.7	1.4	1.30	1.30	0.00	0.00	10万枚以上	なし	○
比較例1	1.4	1.2	1.33	1.31	0.00	0.00	10万枚以上	著しく多い	×
比較例2	1.3	1.2	1.35	1.29	0.00	0.00	10万枚以上	多い	×
比較例3	2.5	5	0.85	1.35	0.00	0.15	約4万枚	なし	×

* ソリッド画像濃度及び背景部汚れは、マクベス濃度計により測定した。

【0036】すなわち、実施例1～3のように平均粒径を比較的大きく微粉量を少なくし、かつ保磁力を高め、さらに表面に導電性無機酸化物を添加したキャリア及びトナーよりなる現像剤においては、感光体表面上へのキャリア付着がなく10万枚コピー後も低い帯電量を安定して維持しており、300Vという低静電コントラストの潜像でも効率よく現像でき、又濃度低下やかぶりのない、長寿命の優れた現像剤性能が示されている。なお実施例の現像剤での適用として他の静電コントラストでも実験を行ったが、500V以下でも十分活用が可能であった。

【0037】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、感光体表面上へのキャリア付着がなく、かつ初期段階での過度のトナー帯電を抑制することができ、電荷交換性、帯電スピードを維持することができる。その結果、帯電分布が狭く低帯電でも安定した帯電量を維持でき、低静電コントラストの潜像で効率よく現像でき、コピー画像部あるいは非画像部にキャリア像を生ぜず、かつ長寿命の現像剤及び感光体を提供することができる。特に、本発明の現像剤は静電コントラストが低い場合、例えば500V以下において現像を可能とするという効果を有し、像乱れのない多色システム等への応用に適したものである。

フロントページの続き

(72)発明者 鳥越 哲
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社竹松事業所内